



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) DE 102 41 530 A1 2004.03.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 41 530.7
(22) Anmeldetag: 05.09.2002
(43) Offenlegungstag: 18.03.2004

(51) Int. Cl.⁷: D06N 3/00
D03D 1/00, E04B 1/66, E02B 3/16

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE; Hildener Filz
Produktion GmbH & Co. KG, 40721 Hilden, DE

(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Textile zwei- oder dreidimensionale Gebilde enthaltend quellfähige Materialien

(57) Zusammenfassung: Textile zwei- oder dreidimensionale Gebilde aus Fasern und/oder Bändern und quellfähigen Materialien, wobei die im Gebilde vorliegenden Fasern und/oder Bänder sowie die quellfähigen Materialien jeweils in einer solchen Menge vorliegen, dass die Fasern und/oder Bänder von den quellfähigen Materialien umhüllt sind und die Hohlräume der Gebilde im gequollenen Zustand vollständig mit stoffgebundenem Wasser gefüllt sind und wobei als quellfähige Materialien carboxylgruppenreiche Polymere verwendet werden, welche in Form einer Emulsion aus organischen Lösungsmitteln und Wasser sowie den carboxylgruppenreichen Polymeren auf die Fasern und/oder Bänder aufgebracht werden.

Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft textile zwei- oder dreidimensionale Gebilde aus Fasern und/oder Bändern und quellfähigen Materialien, wobei die im Gebilde vorliegenden Fasern und/oder Bänder sowie die quellfähigen Materialien jeweils in einer solchen Menge vorliegen, dass die Fasern und/oder Bänder von den quellfähigen Materialien umhüllt sind und die Hohlräume der Gebilde im gequollenen Zustand vollständig mit stoffgebundenem Wasser gefüllt sind und wobei als quellfähige Materialien carboxylgruppenreiche Polymere verwendet werden, welche in Form einer Emulsion aus organischen Lösungsmitteln und Wasser sowie den carboxylgruppenreichen Polymeren auf die Fasern und/oder Bänder aufgebracht werden.
- [0002] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen zwei- oder dreidimensionalen Gebilde aus Fasern und/oder Bändern und quellfähigen Materialien sowie deren Verwendung als Dichtungsmaterialien für den Straßen-, Tunnel- und Wasserbau sowie für Baugruben, Hochwasserschutz und Dachabdichtungen. Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auch auf Emulsionen aus organischen Lösungsmitteln, Wasser sowie carboxylgruppenreichen Polymeren.
- [0003] In vielen Bereichen des Bauwesens sind Abdichtungen der Bauwerke gegen eindringendes Tag-, Grund-, Schichten- oder Sickerwasser erforderlich. Zu diesem Zweck verwendet man u.a. Bitumenschweißbahnen (US-A 2,015,102, US-A 2,160,342) Kunststoffdichtungen (DE-A 19930701), Schaumstoffbänder (DE-A 2819604, DE-B 1223407) oder Tondichtungsbahnen zum Abdichten.
- [0004] Kunststoffdichtungsbahnen und nicht vollflächig aufgeklebte Bitumendichtungen haften der Nachteil an, dass sich bei einem Schaden das eindringende Wasser zwischen Dichtungsschicht und dem Bauwerk mehr oder minder leicht ausbreiten kann. Besonders bei Betonbauwerken dringt dann das unter der Dichtungsschicht sickernde Wasser an porösen Stellen oder Rissen in den Beton ein. Dort entstehen Rostschäden an der Bewehrung. An der Innenseite der Wände und Decken entstehen feuchte Stellen. Weiter kann das Wasser bis an die Bauwerksfugen sickern und dort austreten.
- [0005] Tondichtungsbahnen verwenden als Dichtungsmaterial meist Bentonit, das im Gegensatz zu den als Trägermaterial häufig verwendeten Geotextilien nicht filterstabil ist. Das Bentonit kann durch sickernde Wasser ausgewaschen werden, wodurch die Dichtungswirkung verloren geht. Dagegen verhindern Tondichtungsbahnen durch das beim Quellen aus der Oberfläche tretende Bentonit das Längssickern von eingedrungenem Wasser.
- [0006] Zur Abdichtung von Kellern, Tiefgaragen, Grundwasserwannen oder ähnlichen Bauwerken gegen von außen drückendes Wasser aus Bodenschichten, beispielsweise Hangwasser oder Grundwasser im Hoch- und Ingenieurbau stehen zwei anerkannte Bauweisen zur Verfügung.
- [0007] Die übliche Bauweise ist die weiße Wanne, bei der wasserdichter Beton, eine aufwendige zusätzliche Bewehrung zur Vermeidung von Rissen und Fugenbändern zwischen den einzelnen Bauteilen oder Arbeitsfugen zum Einsatz kommen. Dennoch auftretende Risse werden mit Injektionsharzen verpreßt.
- [0008] Die schwarze Wanne hat die Bezeichnung von den meistens verwendeten Bitumendichtungsbahnen. In neuerer Zeit kommen aber auch Kunststoffdichtungen zum Einsatz (DE-A 19930701).
- [0009] Tondichtungsbahnen werden für sogenannte braune Wannen eingesetzt. Hier nutzt man den Nachteil der unzureichenden Filterstabilität, in dem das Bentonit aus der Tondichtungsbahn in porösen Beton eingeschwemmt wird und damit zu seiner Abdichtung führt.
- [0010] Büro und Industriebauten besitzen meistens Flachdächer. Für Wohngebäude werden diese weniger verwendet, weil die Gefahr von undichten Stellen doch groß ist. Wegen der Dampfdiffusion werden Flachdachabdichtungen nur punkt- oder linienförmig befestigt. Nach einer Beschädigung der Abdichtung breitet sich das einsickernde Wasser leicht unter der Dichtung aus und führt zu nassen Stellen und Bauschäden.
- [0011] Im Tunnelbau ist die Abdichtung einmal zum Schutz des Bauwerks erforderlich. Tropfendes Wasser gefährdet aber auch den Benutzer des Tunnels durch Glatteisbildung in Straßentunneln oder Kurzschluss in elektrifizierten Bahntunneln.
- [0012] Bei in offener Bauweise erstellten Tunneln muss die Betonkonstruktion gegen das durch die spätere Auffüllung sickernde Wasser geschützt werden. Auch hier kann sich Wasser nach Schäden an der Abdichtung zwischen Abdichtung und Betondecke ausbreiten. Es tritt dann in Rissen, Schwachstellen oder an den Fugen aus.
- [0013] Maschinell gebohrte bzw. gefräste oder bergmännisch aufgefahrene Tunnel können sehr weit unter dem Grundwasserspiegel verlaufen. Die Abdichtung wird dann mit sehr hohem Drücken belastet. Durch den hohen Wasserdruck wird das Wasser weiter unter den beschädigten Abdichtungen verteilt.
- [0014] Im Erdbau des Straßenbaues muss in Wasserschutzgebieten der Straßenkörper gegen den durchlässigen Untergrund abgedichtet werden. Dies geschieht heute trotz der bekannten Nachteile hinsichtlich Filterstabilität und der Fügetechnik für die Bahnenstöße oftmals mit Tondichtungsbahnen. Die Tondichtungsbahn muss frostsicher und gegen Austrocknung gesichert eingebaut sein.
- [0015] Regenrückhalte- und Abscheidebecken oder Schlammteiche erhalten in durchlässigen Böden eine Abdichtung aus Kunststoffdichtungsbahnen und sogenannten Schutzvliesen. Zum Befahren der Becken mit

Geräten bei Wartungsarbeiten muss oftmals eine Betonsohle eingebaut werden.

[0016] Bei deren Herstellung dringt Zementschlamm in die über der Dichtungsbahn eingebauten Schutzvliese ein und härtet aus, wodurch die Vliese teilweise ihre Schutzfunktion verlieren. Durch die jetzt raue Struktur scheuert das Vlies bei Bewegungen z.B. aus Wärmedehnungen auf der Oberfläche der Abdichtung.

[0017] Werden solche Becken mit Tondichtungsbahnen abgedichtet, muss diese ausreichend mit Erdmaterial überschüttet werden, um die Frostsicherheit zu gewährleisten und ein Austrocknen zu vermeiden.

[0018] In Bewässerungs- oder Kraftwerkskanäle werden häufig Beton- oder Asphaltabdichtungen eingebaut. Diese erhalten eine zusätzliche Abdichtung aus Kunststoffdichtungsbahnen oder auch Tondichtungsbahnen. Auch hier entstehen die gleichen Probleme wie in den Rückhaltebecken.

[0019] Die einzelnen Kunststoffdichtungsbahnen werden an den Stoßstellen bei der Verlegung überlappt verschweißt. Bitumenbahnen werden stumpf aneinander gestoßen und durch einen auf die Stoßfuge geklebten Streifen überlappt. Tondichtungsbahnen werden überlappt verlegt. In die Fuge der Überlappung wird Bentonitpulver eingestreut oder eine Bentonitpaste eingearbeitet.

[0020] Auf eine Bauwerksfläche aufgebrachte Abdichtungen bieten keinen Schutz gegen eine Unterläufigkeit nach einer Beschädigung der Abdichtung. Zwischen Bauwerksfläche und Abdichtungen werden nach dem heutigen Stand der Technik keine Schutzvliese eingebaut, weil diese bei Beschädigung der Abdichtung das eindringende Wasser aufgrund ihrer horizontalen Durchlässigkeit vollflächig verteilen würden.

[0021] Aufgelegte oder in die Erde eingebaute Dichtungsbahnen mit Schutzvliese werden auf Wasserdruk von oben oder unten beansprucht. Hier ist die vertikale Durchlässigkeit maßgebend. Bei Dichtungsbahnen aus unterschiedlichen Produkten, z.B. Tondichtungsbahnen, muss darauf geachtet werden, dass der dichtende Spezialton nicht aus dem Trägermaterial des Schutzvlieses ausgewaschen werden kann.

[0022] Aus der DE-A 19625245 sind mehrlagige Abdichtungen für Hohlräume wie zum Beispiel Tunnels bekannt, welche Dichtungsbahnen aus Kunststoffen und eine Einlageschicht zwischen den Dichtungsbahnen aufweisen. In der Einlageschicht sind stark quellende chemische oder mineralische Füllstoffe eingebaut. Die hierbei beschriebenen Abdichtungen sind aber noch hinsichtlich ihrer Sperrwirkung gegenüber eindringendem Wasser verbesserungswürdig.

[0023] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, den geschilderten Nachteilen abzuhefen und ein neues Abdichtungsgebilde herzustellen, welches u.a. eine hohe Schutzfunktion für benachbarte Schichten, insbesondere aus Kunststoff aufweist und welches sich auch dadurch auszeichnet, dass die unkontrollierte Ausbreitung von Wasser unterhalb der Abdichtung keine Beschädigung der benachbarten Schichten hervorruft. Weiterhin soll das neue Abdichtungsgebilde gegen senkrecht zur Produktfläche drückendes Wasser dicht sein.

[0024] Demgemäß wurden neuartige textile zwei- oder dreidimensionale Gebilde aus Fasern und/oder Bändern und quellfähigen Materialien entwickelt, wobei die im Gebilde vorliegenden Fasern und/oder Bänder sowie die quellfähigen Materialien jeweils in einer solchen Menge vorliegen, dass die Fasern und/oder Bänder von den quellfähigen Materialien umhüllt sind und die Hohlräume der Gebilde im gequollenen Zustand vollständig mit stoffgebundenem Wasser gefüllt sind und wobei als quellfähige Materialien carboxylgruppenreiche Polymere verwendet werden, welche in Form einer Emulsion, aus organischen Lösungsmitteln und Wasser sowie den carboxylgruppenreichen Polymeren auf die Fasern und/oder Bänder aufgebracht werden.

[0025] Weiterhin wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen textilen Gebilde angewandt. Darüber hinaus wurden ausgehend von den erfindungsgemäßen textilen Gebilden verbesserte Dichtungsmaterialien für den Straßen-, Tunnel- und Wasserbau sowie für Baugruben, Hochwasserschutz und Dachabdichtungen bereitgestellt. Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auch auf die erfindungsgemäß einzusetzenden Emulsionen als solche.

[0026] Geeignete zwei- oder dreidimensionale Gebilde sind u.a. entsprechende Vliese, Gewirke, Gewebe oder Gestricke oder Kombinationen hiervon. Unter einem Vlies versteht man üblicherweise ein nichtgewebtes und nicht gewirktes Gebilde, welches Fasern oder Bänder enthalten kann. Gewirke sind textile Gebilde, die dadurch entstehen, dass Maschen gebildet werden, die sich gegenseitig halten. Gewebe sind textile Gebilde aus sich rechtwinklich kreuzenden Garnen oder Bändern, welche auf Webstühlen hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen zwei- oder dreidimensionalen Gebilde liegen vorzugsweise in Form von Vliesen oder Geweben vor. Geeignete Vliese sind u.a. Spinnvliese, Nadelvliese oder aber wasserstrahlverfestigte Vliese. Die Verfestigung der Vliese kann mechanisch, thermisch oder chemisch erfolgen. Die erfindungsgemäßen Gebilde können dabei sowohl eher zweidimensional, also flächig, als auch eher dreidimensional, d.h. mit einer entsprechenden Dicke, hergestellt sein.

[0027] Die erfindungsgemäßen textilen zwei- oder dreidimensionalen Gebilde können aus Bändern oder aus Fasern bestehen, wobei letztere bevorzugt verwendet werden. Geeignete Bänder sind u.a. Bändchen insbesondere solche aus textilen Stoffen oder Folienbändchen aus üblichen Folienmaterialien, beispielsweise aus Kunststoffen wie Polyethylen oder Polypropylen. Als Fasern können Stapelfasern oder Endlosfasern (Filamente) eingesetzt werden. Die Fasern können u.a. synthetische, mineralischer oder natürlicher Art sein, wobei insbesondere synthetische oder mineralische Fasern eingesetzt werden. Als Beispiele für synthetische Fasern

wären u.a. zu nennen Fasern aus Polyethylen, Polypropylen, Polybutylenterephthalat, Polyamid, Polyethylen-terephthalat, Polyester, Polysulfon oder Polyetherketon. Mineralische Fasern können u.a. aus keramischen Materialien, Siliciumcarbid oder aus Bornitrid bestehen. Denkbar ist auch die Verwendung von Fasern aus Kohlenstoff oder Glasfasern.

[0028] Die in den textilen Gebilden vorliegenden Fasern und/oder Bänder sowie die quellfähigen Materialien liegen jeweils in einer solchen Menge vor, dass die Fasern und/oder Bänder von den quellfähigen Materialien umhüllt sind und die Hohlräume der Gebilde im gequollenen Zustand vollständig mit stoffgebundenem Wasser gefüllt sind. Hinsichtlich der Menge an quellfähigen Materialien werden üblicherweise pro m² an fertigem Quellvlies 0,05 bis 20 kg, insbesondere 0,1 bis 10 kg dieser quellfähigen Materialien eingesetzt. Was die Menge an Fasern und/oder Bändern pro m² an fertigem Quellvlies betrifft, so beträgt diese üblicherweise 0,1 bis 2 kg, insbesondere 0,15 bis 1 kg.

[0029] Um die Wasserundurchlässigkeit in der horizontalen Ebene zu erreichen, muss das erfindungsgemäße textile Gebilde in der Weise mit den quellfähigen Materialien getränkt werden, dass eine vollständige Umhüllung der Fasern erreicht wird.

[0030] Als quellfähige Materialien eignen sich u.a. carboxylgruppenreiche Polymere, vorzugsweise auf der Basis von Copolymeren ungesättigter Carbonsäuren oder deren Derivate mit untergeordneten Anteilen anderer Comonomeren.

[0031] Die als quellfähige Materialien verwendeten carboxylgruppenreichen Polymere werden in Form einer Emulsion von organischen Lösungsmitteln und Wasser sowie den carboxylgruppenreichen Polymeren auf die Fasern und/oder Bänder aufgebracht.

[0032] Geeignete organische Lösungsmittel sind die in der chemischen Technologie üblicherweise eingesetzten Lösungsmittel u. a. aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Hexan oder Heptan, Cyclohexan, Toluol oder Xylole. Daneben sind auch organische Etherverbindungen wie zum Beispiel Petrolether oder Tetrahydrofuran sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe denkbar. Gut geeignete organische Lösungsmittel sind ferner u.a. Mineralöle.

[0033] Hierfür geeignete Mineralöle sind im wesentlichen die aus mineralischen Rohstoffen, wie Erdöl, Kohle, Holz oder Torf gewonnenen flüssigen Destillationsprodukte, welche überwiegend aus Gemischen von gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Beispiele für derartige Mineralöle sind u.a. Benzin, Dieselöle, Heizöle, Schmieröle, Leuchtpetroleum oder Isolieröle.

[0034] Neben den organischen Lösungsmitteln und Wasser enthält die erfindungsgemäß verwendete Emulsion carboxylgruppenreiche Polymere, vorzugsweise auf der Basis von Copolymeren allylisch oder vinyllisch ungesättigter Carbonsäuren oder deren Derivate, beispielsweise deren Ester, Amide oder Nitrile sowie Anhydride, mit untergeordneten Anteilen anderer Comonomerer.

[0035] Die carboxylgruppenreichen Polymere können als sogenannte Hauptmonomere allylisch oder vinyllisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren enthalten. Bevorzugt sind dabei vinyllisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren wie u.a. Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, bzw. deren Ester, Amide, Nitrile oder Anhydride. Bevorzugte Hauptmonomere sind Acrylsäure sowie Methacrylsäure, wobei Acrylsäure besonders empfehlenswert ist.

[0036] Der Anteil dieser Hauptmonomeren am gesamten carboxylgruppenreichen Polymeren liegt vorzugsweise im Bereich von 60 Gew.-% bis 99,9 Gew.-%, insbesondere bei 70 Gew.-% bis 99 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 80 Gew.-% bis 98 Gew.-%. Dementsprechend beträgt der Anteil des oder der Comonomere 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%.

[0037] Die carboxylgruppenreichen Polymere können eines oder mehrere der nachstehenden Comonomere enthalten:

- Estern aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit C₁-C₁₂, vorzugsweise C₁-C₆-Alkanolen. Derartige Ester sind insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl- und 2-Ethylhexylacrylat und/oder -methacrylat;
- Acrylnitril, Methacrylnitril;
- Acrylamiden und alkylsubstituierten Acrylamiden, wie z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Methylenbisacrylamid und Mischungen davon;
- sulfogruppenhaltigen Monomeren, wie z. B. Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, deren entsprechenden Alkali- oder Ammoniumsalzen bzw. deren Mischungen sowie Sulfopropylacrylat und/oder Sulfopropylmethacrylat;
- C₁-C₄-Hydroxyalkylestern von C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, oder deren mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten Derivate oder Estern von mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxylierten C₁-C₁₈-Alkoholen mit den erwähnten Säuren, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, Hy-

droxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Butandiol-4-monoacrylat, Ethyldiglykolacrylat, Methylpolyglykolacrylat (11 EO), (Meth)acrylsäureester von mit 3, 5, 7, 10 oder 30 Mol Ethylenoxid umgesetztem C₁₃/C₁₆-Oxoalkohol bzw. deren Mischungen;

– Alkylaminoalkyl(meth)acrylaten oder Alkylaminoalkyl(meth)acrylamiden oder deren Quarternisierungsprodukten, wie z. B. 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl(meth)acrylat oder 2-(N,N,N-Trimethylammonium)-ethylmethacrylat-chlorid, 3-(N,N-Dimethylamino)-propyl(meth)acrylat, 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid und Mischungen davon;

– 1,3-Diketogruppen enthaltenden Monomeren, wie z. B. Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat oder Diacetonacrylamid, harnstoffgruppenhaltigen Monomeren, wie Ureidoethyl(meth)acrylat, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolatmethylether;

– Silylgruppen enthaltenden Monomeren, wie z. B. Trimethoxysilylpropylmethacrylat.

[0038] Besonders bevorzugte Comonomere sind u.a. Ester oder Amide der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, beispielsweise n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder methacrylat, Acrylamid oder Methacrylamid.

[0039] Die erfindungsgemäß einzusetzenden carboxylgruppenreichen Polymere können auch in Mengen von bis zu 2 Gew.-%, insbesondere bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-% bi- oder multifunktionelle Comonomere aufweisen, welche für eine leichte Vernetzung der entstehenden carboxylgruppenreichen Polymere sorgen. Geeignet ist hierfür u.a. Methylenbisacrylamid. Durch den Einbau der bi- oder multifunktionellen Monomere entstehen Polymere, die weitgehend wasserunlöslich, aber noch sehr gut quellbar sind.

[0040] Die Herstellung derartiger carboxylgruppenreicher Polymerer erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation in der Emulsion aus organischen Lösungsmitteln und Wasser.

[0041] Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen (Initiatoren) durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

[0042] Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxid-carbonat, Dilauroylperoxid, Methylethylketonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylpermeodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperhexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxidisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure). Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme wie z.B. H₂O₂/Ascorbinsäure oder t-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat, können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden.

[0043] Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxidisulfat. Für die Polymerisation in wässrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

[0044] Weiter können die erfindungsgemäß einzusetzenden Emulsionen übliche Zusätze je nach Anwendungszweck enthalten. Beispielsweise können sie Bakterizide oder Fungizide enthalten. Darüber hinaus können sie Hydrophobierungsmittel zur Erhöhung der Wasserfestigkeit der behandelten Substrate enthalten. Geeignete Hydrophobierungsmittel sind übliche wässrige Paraffindispersionen oder Silicone. Weiter können die Zusammensetzungen Netzmittel, Verdickungsmittel, Dispersionen, Plastifizierungsmittel, Retentionsmittel, Pigmente und Füllstoffe enthalten. Das Einmischen dieser Füllstoffe kann auch durch Induktionserwärmung erfolgen, was die Aushärtung erleichtert.

[0045] Die zur Einführung der quellfähigen Materialien verwendeten Emulsionen aus organischen Lösungsmitteln, Wasser und carboxylgruppenreichen Polymeren können durch grenzflächenaktive Hilfsstoffe stabilisiert werden. Typischerweise verwendet man hierzu Emulgatoren oder Schutzkolloide. Es kommen anionische, nichtionische, kationische und amphotere Emulgatoren in Betracht. Anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylbenzolsulfonsäuren, sulfonierte Fettsäuren, Sulfosuccinate, Fettalkoholsulfate, Alkylphenolsulfate und Fettalkoholethersulfate. Als nichtionische Emulgatoren können beispielsweise Alkylphenoethoxylate, Primäralkoholethoxilate, Fettsäureethoxilate, Alkanolamidethoxilate, Fettaminethoxilate, EO/PO-Blockcopolymere und Alkylpolyglucoside verwendet werden. Als kationische bzw. amphotere Emulgatoren werden beispielsweise verwendet: Quaternisierte Aminalkoxylate, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine und Sulfobetaine.

[0046] Typische Schutzkolloide sind beispielsweise Cellulosederivate, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate, wie sie z.B. in DE-A 2 501 123 beschrieben sind.

[0047] Die Emulgatoren oder Schutzkolloide werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,05 bis 20

Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eingesetzt.

[0048] Die Monomere der carboxylgruppenreichen Polymere können vor oder während der Polymerisation ganz oder teilweise durch Basen neutralisiert werden. Als Basen kommen beispielsweise Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat; Ammoniak; primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Ethylamin, Propylamin, Monoisopropylamin, Monobutylamin, Hexylamin, Ethanolamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Tributylamin, Triethanolamin, Dimethoxyethylamin, 2-Ethoxyethylamin, 3-Ethoxypropylamin, Dimethylethanolamin, Diisopropanolamin oder Morpholin in Frage. Bevorzugt wird dabei Natriumhydroxid eingesetzt.

[0049] In den erfindungsgemäßen textilen Gebilden können auch Kombinationen von carboxylgruppenreichen Polymeren einerseits und granulären superabsorbierenden Polymeren auf Basis von teilneutralisierten vernetzten Polyacrylsäuren andererseits vorliegen. Die superabsorbierenden teilneutralisierten Polyacrylsäuren können mit üblichen Vernetzern, die vorzugsweise mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine weitere funktionelle Gruppe oder aber zwei funktionelle Gruppen aufweisen, vernetzt werden. Die funktionellen Gruppen dieser Vernetzer sollten dabei in der Lage sein, mit den Säuregruppen der Acrylsäure zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen. Die granulären superabsorbierenden Polymeren auf Basis von teilneutralisierten vernetzten Polyacrylsäuren weisen üblicherweise Teilchengrößen von 200 bis 800 µm auf.

[0050] Es kann sich auch empfehlen, auf der dem Wasser abgewandten Seite der erfindungsgemäßen textilen Gebilde aus Fasern und/oder Bändern sowie quellfähigen Materialien ein Gemisch aus granulären, superabsorbierenden Polymeren auf Basis von teilneutralisierten vernetzten Polyacrylsäuren einerseits und einem Pulver aus Polymeren andererseits aufzubringen. Hierfür eignen sich insbesondere thermoplastischen Pulver aus Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen. Dabei sollte ein Mischungsverhältnis zwischen dem granulären, superabsorbierenden Polymeren und dem Polymerpulver von ca. 0,5:1 bis 5:1, insbesondere von 1:1 bis 3:1 eingehalten werden. Das so erhaltene Gemisch aus granulären, superabsorbierenden Polymeren und dem Polymerpulver kann danach mit einem etwa 50 bis 80 g/m² schweren textilen Gebilde mit einer wirksamen Öffnungsweite von weniger als 0,12 mm abgedeckt werden und anschließend durch Hitze und Druck mit dem erfindungsgemäßen textilen Gebilde verbunden werden. Auf diese Weise kann im eingebauten Zustand das aufgequollene quellfähige Material des erfindungsgemäßen textilen Gebildes sich gegen das ebenfalls gequollene granuläre, superabsorbierende Polymer abstützen. Dadurch wird ein Ausspülen des quellfähigen Materials aus dem textilen Gebilde vermieden.

[0051] Die erfindungsgemäßen textilen Gebilde können u.a. dadurch hergestellt werden, dass man die Fasern und/oder Bänder mit den quellfähigen Materialien beschichtet, imprägniert, pflatscht, aufschäumt oder besprüht.

[0052] Falls es sich bei dem textilen Gebilde um ein Faservlies handelt, kann auch ein unter dem Namen Maliwatt bekanntes Verfahren angewandt werden. Bei diesem Verfahren wird ein Vlies, das aus quer zur Produktionsrichtung abgelegten Fasern besteht, durch Vernähen der Faserlagen mit Fremdfäden in Längsrichtung im Abstand von etwa 1 mm verfestigt. In diese Faserschicht wird dann das quellfähige Material eingestreut.

[0053] Anstelle des Faservlieses kann das textile Gebilde auch ein textiles Gewebe sein.

[0054] Die erfindungsgemäßen textilen Gebilde können Bestandteile von ebenfalls erfindungsgemäßen Abdichtungen sein, welche neben dem textilen Gebilde noch wenigstens eine Dichtungsbahn aus Kunststoffen aufweisen. Bevorzugt ist dabei eine solche Anordnung, in der die Abdichtung ein textiles Gebilde aufweist, welches zwischen zwei Dichtungsbahnen aus Kunststoffen angeordnet ist. Das textile Gewebe kann dabei durch übliche Befestigungsverfahren wie beispielsweise durch Verhaken, Kleben, Anknüpfen oder durch Kalandrieren unter Druck und Temperatur mit den Dichtungsbahnen verknüpft werden.

[0055] Das erfindungsgemäße textile Gebilde kann u.a. als Dichtungsmaterial für den Straßen-, Tunnel- und Wasserbau sowie für Baugruben, den Hochwasserschutz und für Dachabdichtungen verwendet werden.

[0056] Speziell bei Baugruben, im Straßenbau und beim Hochwasserschutz kann das erfindungsgemäße textile Gebilde entweder auch allein, oder aber in Kombination mit Gemischen aus granulären, superabsorbierenden Polymeren und Pulvern aus anderen Polymeren eingesetzt werden.

[0057] Denkbar sind hierbei insbesondere der Einbau des textilen Gebildes unter einer Dichtungsbahn aus Kunststoff gegen das zu schützende Bauwerk zur Verhinderung von Unterläufigkeit bei Schäden an der Dichtungsbahn, beispielsweise für Flachdächer im Hochbau, bei Tunnels in offener Bauweise sowie bei Abdichtungen von Tiefgeschossen oder Tiefgaragen.

[0058] Andere Einsatzmöglichkeiten des textilen Gebildes beziehen sich auf dessen Einbau zwischen zwei Dichtungsbahnen als sogenannte selbstheilende Abdichtungen im Tunnelbau (gemäß der DE-A 19625245) sowie als Bestandteil einer Membranwanne im Verkehrswegebau (gemäß der DE-A 19930701) oder im Hoch- und Industriebau.

[0059] Weiter Anwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen textilen Gebildes betreffen dessen Einbau unter der Betonschutzschicht für eine Kunststoffdichtungsbahn in Becken und Kanälen zur Verhinderung von

Sickerströmungen unter den Betonplatten zu Schädstellen in der Kunststoffdichtung und zur Verringerung der Spannung in den Betonplatten durch verringerte Reibung. Beispiele hierfür wäre u.a. der Einbau der textilen Gebilde in Regenrückhaltebecken, Landschaftsteiche, Schlammbecken sowie in Bewässerungs- und Kraftwerkskanälen bei grobkörnigen Böden.

[0060] Denkbar ist weiterhin der Einbau des textilen Gebildes entweder allein oder aber in Verbindung mit anderen Abdichtungsbahnen im Erdbau anstelle von Tondichtungsbahnen, insbesondere in Bewässerungs- oder Ableitungskanälen, zur Abdichtung von Landschaftsteichen, Speicherteichen oder Schutzgebieten, zur Schaffung künstlicher Grundwasserträger sowie zur Erstdichtung von Membranwannen und Baugruben.

[0061] Die erfindungsgemäßen textilen Gebilde können auch in Kombination mit Schutzvliesen, welche dem Schutz von Dichtungen dienen, eingesetzt werden. Derartige Schutzvliese bremsen bei Schäden in der Dichtung in körnigen Böden den Zustrom des Wassers zur Schadensstelle nicht (vertikale Durchlässigkeit). Bei bindigeren Böden fördern sie die Sammlung und Verteilung des durch die Schadensstelle strömenden Wassers (horizontale Durchlässigkeit). Das erfindungsgemäße textile Gebilde erhöht hierbei durch seine Abdichtungsfunktion die Sicherheit.

[0062] Eine weitere Möglichkeit des Einsatzes des erfindungsgemäßen textilen Gebildes besteht darin, dieses als Verkleidung und Abdichtung in Drahtkörben einzusetzen, welche als temporärer Hochwasserschutz oder im Wasserbau schnell aufgestellt und dann maschinell mit Splitt, Kies oder Recyclingmaterial befüllt werden können.

[0063] Die erfindungsgemäßen textilen Gebildeweisen gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten textilen Vliesen oder Geweben u.a. eine bessere Verarbeitbarkeit (maschinelle Verlegung möglich) und Quellbarkeit sowie eine höhere Wasserundurchlässigkeit, insbesondere auch in horizontaler Richtung auf. Wird das textile Gebilde als Schutzlage eingebaut, verhindert es die Ausbreitung des Wassers und gibt durch seine puffernde Wirkung eine größere Sicherheit gegen übliche Beschädigungen. Dies resultiert daher, dass die vorhandenen Fasern oder Bänder vollständig mit stoffgebundenem Wasser umhüllt sind, so dass keine wasserführenden Schichten entstehen. Weiterhin sind sie mit Dichtungsbahnen sehr gut kaschierbar.

Beispiel

I. Herstellung einer erfindungsgemäß einzusetzenden Emulsion

[0064] In einem Rührgefäß wurden 270,1 g destilliertes Wasser mit 200 g Acrylsäure (100%ig) sowie 224 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid, 50 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Acrylamid, 18 g einer 1%igen wässrigen Lösung von Methylenbisacrylamid, 0,5 g einer 40%igen wässrigen Lösung von Trilon C und 1,13 g einer 1%igen wässrigen Lösung von Rongalit C vermischt. Nach erfolgter Neutralisation der wässrigen Phase mit der vorhandenen Natronlauge wurde diese in ein zweites geschlossenes Rührgefäß (2 Liter HWS, mit Ankerrührer) gegeben, in der sich eine organische Phase aus 200 g Shellsol D 70 (100%ig) und 28 g Emulan[®] GOE (100%ig) befand.

[0065] Unter Stickstoffbegasung (mit 15 Liter/Stunde) und Wasserbadkühlung wurden dann im zweiten Rührgefäß die vereinigten wässrigen und organischen Phasen bei 400 Umdrehungen pro Minute 60 Minuten lang voremulgiert. Danach wurde die Drehzahl des Rührers auf 200 Umdrehungen pro Minute verringert und ein Zulauf aus 4,5 g einer 10%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung zugegeben und so die Polymerisation gestartet.

[0066] Die Starttemperatur betrug dabei 22,7°C. Die Polymerisation sprang sofort an und erreichte nach 35 Minuten eine maximale Temperatur von 62,6°C. Nachdem die Temperatur um 1°C abgefallen war, wurde ein weiterer Zulauf aus 2,25 g einer 10%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung hinzugegeben und 10 Minuten später nochmals 1,67 g einer 1%igen wässrigen Rongalitleösung hinzugefügt. Auf diese Weise erhält man eine Emulsion aus Mineralöl, Wasser und carboxylgruppenreichen Copolymeren der Acrylsäure.

[0067] Dabei bedeuten

Shellsol D 70 (Mineralöl der Shell AG)

Emulan[®] GOE (Emulgator der BASF Aktiengesellschaft, auf Basis von Oleylglycerinetherethoxylat)

Trilon[®] C (Komplexbildner der BASF Aktiengesellschaft, auf Basis des Trinatriumsalzes der Hydroxyethylethylendiämintriessigsäure in Wasser)

Rongalit[®] C (Reduktionsmittel der BASF Aktiengesellschaft, auf Basis des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfonsäure)

II. Verwendung der nach Abschnitt I erhaltenen Emulsion als Bestandteil eines Quellvlieses aus Fasern

[0068] Mit der aus Abschnitt I erhaltenen Emulsion wurde nach einem üblichen Verfahren ein Quellvlies aus Polypropylenfasern hergestellt.

[0069] Das auf diese Weise erhaltene Quellvlies kann u.a. als Abdichtung für ein Tunnel verwendet werden,

wobei sich diese zwischen dem auf dem Fels aufgetragenen Spritzbeton und dem Innenbeton befindet. Auf der dem Fels abgewandten Seite des Quellvlieses kann zusätzlich eine Kunststoffdichtung in Form einer Polyolefinfolie aufgebracht werden. Dadurch ergibt sich folgender Schichtaufbau für eine Tunneldichtung:

Innenbeton
Schwindspalt
Kunststoffdichtung
Quellvlies
Spritzbeton
Fels

Patentansprüche

1. Textile zwei- oder dreidimensionale Gebilde aus Fasern und/ oder Bändern und quellfähigen Materialien, wobei die im Gebilde vorliegenden Fasern und/oder Bänder sowie die quellfähigen Materialien jeweils in einer solchen Menge vorliegen, dass die Fasern und/oder Bänder von den quellfähigen Materialien umhüllt sind und die Hohlräume der Gebilde im gequollenen Zustand vollständig mit stoffgebundenem Wasser gefüllt sind und wobei als quellfähige Materialien carboxylgruppenreiche Polymere verwendet werden, welche in Form einer Emulsion aus organischen Lösungsmitteln und Wasser sowie den carboxylgruppenreichen Polymeren auf die Fasern und/oder Bänder aufgebracht werden.
2. Textile Gebilde nach Anspruch 1, wobei die Gebilde in Form von Vliesen oder Geweben vorliegen.
3. Textile Gebilde nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei die Gebilde als Fasern Filamente oder Stapelfasern aufweisen.
4. Textile Gebilde nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Gebilde als Fasern mineralische, natürliche oder synthetische Fasern enthalten.
5. Textile Gebilde nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die auf die Fasern und/oder Bänder aufgetragene Emulsion als organisches Lösungsmittel Mineralöle enthält.
6. Textile Gebilde nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Gebilde als quellfähige Materialien carboxylgruppenreiche Polymere auf der Basis von Copolymeren vinylisch ungesättigter Carbonsäuren oder deren Derivate mit untergeordneten Anteilen anderer Comonomere enthalten.
7. Textile Gebilde nach Anspruch 6, wobei die Gebilde carboxylgruppenreiche Polymere auf Basis von Copolymeren der Acrylsäure mit untergeordneten Anteilen von Estern oder Amiden der Acrylsäure oder der Methacrylsäure enthalten.
8. Textile Gebilde nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die Gebilde als quellfähige Materialien Kombinationen von carboxylgruppenreichen Polymeren einerseits und granulären superabsorbierenden Polymeren auf Basis von teilneutralisierten vernetzten Polyacrylsäuren andererseits aufweisen.
9. Verfahren zur Herstellung von textilen Gebilden gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zwei- oder dreidimensionalen textilen Gebilde durch Beschichten, Imprägnieren, Pfattschen, Aufschäumen oder Besprühen der Fasern und/oder Bänder mit den quellfähigen Materialien erhalten werden.
10. Verwendung der textilen Gebilde gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Dichtungsmaterialien für den Straßen-, Tunnel- und Wasserbau sowie für Baugruben, Hochwasserschutz und Dachabdichtungen.

11. Abdichtung, enthaltend neben wenigstens einer Dichtungsbahn aus Kunststoffen ein textiles Gebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

12. Abdichtung nach Anspruch 11, wobei das textile Gebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zwischen zwei Dichtungsbahnen aus Kunststoffen angeordnet ist.

13. Emulsionen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser sowie carboxylgruppenreichen Polymeren auf der Basis von vinylisch ungesättigten Carbonsäuren mit untergeordneten Anteilen anderer Comonomerer.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

We claim:

1. Textile two- or three-dimensional structures formed from fibers and/or ribbons and swellable materials, the fibers and/or ribbons present in the structure and also the swellable materials each being present in such an amount that the fibers and/or ribbons are encased by the swellable materials and the voids in the structures are in the swollen state completely filled by materially bound water and the swellable materials used being carboxyl-rich polymers which are applied to the fibers and/or ribbons in the form of an emulsion of organic solvents and water as well as the carboxyl-rich polymers.
2. Textile structures as claimed in claim 1, wherein the structures are present in the form of wovens or nonwovens.
3. Textile structures as claimed in claim 1 or 2, wherein the fibers are filaments or staple fibers.
4. Textile structures as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the fibers are mineral natural or synthetic fibers.
5. Textile structures as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the organic solvents in the emulsion applied to the fibers and/or ribbons are mineral oils.
6. Textile structures as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the swellable materials are carboxyl-rich polymers based on copolymers of vinylically unsaturated carboxylic acids or their derivatives with minor fractions of other comonomers.
7. Textile structures as claimed in claim 6, wherein the structures contain carboxyl-rich polymers based on copolymers of acrylic acid with minor fractions of esters or amides of acrylic acid or of methacrylic acid.
8. Textile structures as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the swellable materials are combinations of carboxyl-rich polymers on the one hand and granular superabsorbent polymers based on partially neutralized crosslinked polyacrylic acids.

2

9. A process for forming textile structures as claimed in any of claims 1 to 8, which comprises the two- or three-dimensional textile structures being obtained by coating, impregnating, padding, filming or spraying the fibers and/or ribbons with the swellable materials.
10. The use of the textile structures of any of claims 1 to 8 as sealing materials for road, tunnel and water engineering and also for excavations, highwater protection and roof-sealing systems.
11. Sealing comprising a textile structure as claimed in any of claims 1 to 8 as well as at least one sealing membrane composed of plastics.
12. Sealing as claimed in claim 11, wherein the textile structure of any of claims 1 to 8 is disposed between two sealing membranes composed of plastics.
13. Emulsions composed of organic solvents and water and also carboxyl-rich polymers based on vinylically unsaturated carboxylic acids with minor fractions of other comonomers.

Textile two- or three-dimensional structures comprising swellable materials

Description

The present invention relates to textile two- or three-dimensional structures formed from fibers and/or ribbons and swellable materials, the fibers and/or ribbons present in the structure and also the swellable materials each being present in such an amount that the fibers and/or ribbons are encased by the swellable materials and the voids in the structures are in the swollen state completely filled by materially bound water and the swellable materials used being carboxyl-rich polymers which are applied to the fibers and/or ribbons in the form of an emulsion of organic solvents and water as well as the carboxyl-rich polymers.

The present invention further relates to a process for preparing the inventive two- or three-dimensional structures formed from fibers and/or ribbons and swellable materials and also their use as sealing materials for road, tunnel and water engineering and also for excavations, highwater protection and roof-sealing systems. The present invention also extends to emulsions composed of organic solvents, water and also carboxyl-rich polymers.

There are many areas in building construction practice where built structures need to be sealed off against penetrating surface, ground, stratum or leachate water. Devices used for sealing include weldable bituminous membranes (US-A 2,015,102, US-A 2,160,342), plastics seals (DE-A 19930701), foam ribbons (DE-A 2819604, DE-B 1223407) or clay sealing membranes.

Plastics sealing membranes and nonuniformly adhered bituminous seals have the disadvantage that water which penetrates in the event of damage can spread more or less unhindered between sealing layer and the built structure. Particularly in the case of concrete structures, water which has percolated underneath the sealing layer will then penetrate the concrete at porous places or cracks. Rust is formed on the reinforcing steel. Damp places form on the inner surface of walls and ceilings. Furthermore, water can percolate through to the joints and emerge there.

Clay sealing membranes usually utilize bentonite sealing material, which, unlike the geotextiles frequently used as a carrier material, is not filter stable. Bentonite can be washed off by percolating water, as a result of which the sealing effect

2

is lost. In contrast, clay sealing membranes prevent the longitudinal percolation of penetrated water by virtue of the bentonite which exits from the surface on swelling.

There are two recognized ways to seal off cellars, underground car parks, groundwater tanking systems or similar built structures against the external pressure of water from soil layers, for example hillside water or groundwater in building and civil engineering.

The usual choice is the white tanking system, which utilizes waterproof concrete, costly additional reinforcement to avoid cracks and tape to seal the joints between the individual components or construction joints. Any cracks which appear nonetheless are injected with resin.

The black tanking system is so called because of the bituminous sealing membranes typically used. But lately plastics seals have come to be used as well (DE-A 19930701).

Clay sealing membranes are used for brown tanking systems. Here the disadvantage of poor filter stability is taken advantage of by having the bentonite from the clay sealing membrane being washed into porous concrete to seal off the latter.

Office and industrial buildings usually have flat roofs. Flat roofs are less commonly used for residential buildings, since the risk of leakages is considerable. By reason of vapor diffusion, flat roof seals are only secured at points or along lines. In the event of the seal being damaged, the incoming water will easily spread out underneath the seal and lead to wet areas and building damage.

In tunnel construction a seal is needed to protect the built structure itself. But dripping water also poses a risk to the tunnel user through black ice being formed in road tunnels or shortcircuiting in electrified railroad tunnels.

In the case of tunnels which have been built in open construction, the concrete structures have to be protected against the water which percolates through the later filling. Again, after damage to the seal, water is able to spread out between the seal and the concrete ceiling. It then reemerges in cracks, weak areas or at the joints.

Tunnels which have been mechanically bored/milled or driven by mining can extend very far below the groundwater level. The seal

3

then has to bear enormous pressures. The high water pressure disperses the water far below the damaged seal.

In roadbuilding earthworks, the road structure has to be sealed off against the pervious substrate in water pollution control areas. This is often done these days using clay sealing membranes notwithstanding the well-known disadvantages with regard to filter stability and the jointing technique for membrane abutments. The clay sealing membrane has to be installed such that it is safe from frost and drying out.

Rainwater retention and settling basins or sludge ponds located in pervious soils are given a sealing system formed from plastics sealing membranes and protective liners. To allow access to maintenance equipment, it is often necessary to install a concrete floor.

As the concrete floor is being made, cement sludge will penetrate the protective liners above the sealing membrane and harden, as a result of which the liners, which are nonwovens, lose some of their protective function. The texture, which is now rough, abrades the liner in the event of movements, for example due to thermal expansion on the surface of the seal.

When such basins are sealed using clay sealing membranes, these have to be covered over with soil material to a sufficient depth to ensure frost control and avoid drying out.

Irrigation or power plant channels frequently have concrete or bitumen seals installed. These are given an additional seal of plastics sealing membranes or else clay sealing membranes. Again, the same problems arise as with the retention basins.

The individual plastics sealing membranes are installed by welding them together overlappingly at the butts. Bituminous membranes are butt-jointed together and overlapped by a strip adhered across the gap in the joint. Clay sealing membranes are laid with overlap. The joint of the overlap has bentonite powder sprinkled or a bentonite paste worked into it.

Seals applied atop a surface or built structure offer no protection against underseepage after damage to the seal. No protective nonwovens are installed between the surface and the seals according to the present status of the art, since in the event of a seal being damaged the protective nonwovens would

distribute the incoming water over the whole area owing to their horizontal perviousness.

Nonwoven-protected sealing membranes which have been placed on top or have been installed in the soil are subject to water pressure from above or below. Vertical perviousness is the issue here. In the case of sealing membranes composed of different products, for example clay sealing membranes, care has to be taken to ensure that the sealing specialty clay cannot be washed off the carrier material of the protective nonwoven.

DE-A 19625245 discloses multi-ply seals for hollow spaces such as tunnels for example that comprise sealing membranes composed of plastics and a ply layer between the sealing membranes. The ply layer incorporates chemical or mineral fillers capable of substantial swelling. But the seals described here are still in need of improvement with regard to their barrier action against water ingress.

It is an object of the present invention to remedy the disadvantages described and to provide a novel sealing structure which, inter alia, has a high protective function for adjacent layers, especially layers composed of plastic, and which shall also be notable for the fact that uncontrolled propagation of water underneath the seal does not cause any damage to adjacent layers. The novel sealing structure shall further be impervious to water pressure at right angles to the product face.

We have found that this object is achieved by novel textile two- or three-dimensional structures formed from fibers and/or ribbons and swellable materials, the fibers and/or ribbons present in the structure and also the swellable materials each being present in such an amount that the fibers and/or ribbons are encased by the swellable materials and the voids in the structures are in the swollen state completely filled by materially bound water and the swellable materials used being carboxyl-rich polymers which are applied to the fibers and/or ribbons in the form an emulsion of organic solvents and water as well as the carboxyl-rich polymers.

Furthermore, the invention provides an improved process for preparing the textile structures of the invention. The invention moreover provides on the basis of the textile structures of the invention improved sealing materials for road, tunnel and water engineering and also for excavations, highwater protection and roof sealing systems. The present invention also extends per se to the emulsions to be used according to the invention.

5

Useful two- or three-dimensional structures include corresponding nonwovens, formed-loop knits, wovens or drawn-loop knits or combinations thereof. Nonwoven customarily refers to a structure which has not been woven nor loop-formingly knitted and which may contain fibers or ribbons. Formed-loop knits are textile structures formed by forming mutually supporting loops. Wovens are textile structures formed of yarns or ribbons which cross at right angles on weaving machines. The two- or three-dimensional structures of the present invention are preferably present in the form of wovens or nonwovens. Useful nonwovens include spunbonded nonwovens, needled nonwovens or else hydroentangled nonwovens. The nonwovens may be consolidated mechanically, thermally or chemically. The structures according to the invention may be made not only substantially two-dimensionally, ie sheetlike, but also substantially three-dimensionally, ie with an appropriate thickness.

The textile two- or three-dimensional structures according to the invention may be formed of ribbons or of fibers, in which case the latter are preferred. Useful ribbons include ribbons especially those composed of textile materials or film ribbons composed of customary film materials, for example of plastics such as polyethylene or polypropylene. The fibers used may be staple fibers or continuous fibers (filaments). The fibers may be inter alia synthetic, mineral or natural in kind, in which case especially synthetic or mineral fibers are used. Examples of useful synthetic fibers include fibers composed of polyethylene, polypropylene, polybutylene terephthalate, polyamide, polyethylene terephthalate, polyester, polysulfone or polyether ketone. Mineral fibers may be composed inter alia of ceramic materials, silicon carbide or of boron nitride. It is also conceivable to use fibers composed of carbon or glass fibers.

The fibers or ribbons present in the textile structures and also the swellable materials are each present in such an amount that the fibers and/or ribbons are encased by the swellable materials and the voids in the structure are completely filled with materially bound water in the swollen state. With regard to the amount of swellable materials, it is customary to use from 0.05 to 20 kg and especially from 0.1 to 10 kg of these swellable materials per m² of ready-produced swellable nonwoven. As regards the amount of fibers and/or ribbons per m² of ready-produced swellable nonwoven, it is customarily in the range from 0.1 to 2 kg and especially in the range from 0.15 to 1 kg.

6

To achieve water imperviousness in the horizontal plane, the textile structure of the present invention has to be drenched with the swellable materials in such a way that complete encasement of the fibers is achieved.

Useful swellable materials include carboxyl-rich polymers, preferably based on copolymers of unsaturated carboxylic acids or their derivatives with minor fractions of other comonomers.

The carboxyl-rich polymers used as swellable materials are applied to the fibers and/or ribbons in the form of an emulsion of organic solvents and water as well as the carboxyl-rich polymers.

Useful organic solvents are the solvents customarily used in chemical technology, including aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydrocarbons, for example hexane or heptane, cyclohexane, toluene or xylenes. In addition it is conceivable to use organic ether compounds such as for example petroleum ethers or tetrahydrofuran and also halogenated hydrocarbons. Very useful organic solvents further include mineral oils..

Useful mineral oils for this purpose are the distillation products which are essentially recovered from mineral raw materials, such as petroleum, coal, wood or peat, and which consist predominantly of mixtures of saturated hydrocarbons. Examples of such mineral oils include gasoline, diesel oils, heating oils, lubricating oils, lamp oil or insulating oils.

As well as organic solvents and water, the emulsion used according to the present invention contains carboxyl-rich polymers, preferably based on copolymers of allylically or vinylically unsaturated carboxylic acids or their derivatives, for example their esters, amides or nitriles and also anhydrides, with minor fractions of other comonomers.

The carboxyl-rich polymers may include allylically or vinylically unsaturated mono- or dicarboxylic acids as principal monomers. Preferred vinylically unsaturated mono- or dicarboxylic acids include acrylic acid and/or methacrylic acid and also maleic acid, fumaric acid or itaconic acid or their esters, amides, nitriles or anhydrides. Preferred principal monomers are acrylic acid and also methacrylic acid, of which acrylic acid is particularly commendable.

The fraction which these principal monomers contribute to the overall carboxyl-rich polymer is preferably in the range from 60% by weight to 99.9% by weight, especially in the range from 70% by weight to 99% by weight and more preferably in the range from 80% by weight to 98% by weight. Accordingly, the fraction attributable to the comonomer or comonomers is in the range from 0.1 to 40% by weight, especially in the range from 1 to 30% by weight and more preferably in the range from 2 to 20% by weight.

The carboxyl-rich polymers may contain one or more of the following comonomers:

- esters of preferably C₃-C₆ α,β -monoethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acids, such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid and itaconic acid with C₁-C₁₂ alkanols and preferably C₁-C₈ alkanols. Such esters are in particular methyl, ethyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, n-pentyl, isopentyl and 2-ethylhexyl acrylates and/or methacrylates;
- acrylonitrile, methacrylonitrile;
- acrylamides and alkyl-substituted acrylamides, for example acrylamide, methacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N-methylolmethacrylamide, N-tert-butylacrylamide, N-methylmethacrylamide, methylenebisacrylamide and mixtures thereof;
- sulfo-containing monomers, for example allylsulfonic acid, methallylsulfonic acid, styrenesulfonic acid, vinylsulfonic acid, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, allyloxybenzenesulfonic acid, their corresponding alkali metal or ammonium salts or mixtures thereof and also sulfopropyl acrylate and/or sulfopropyl methacrylate;
- C₁-C₄ hydroxyalkyl esters of C₃-C₆ mono- or dicarboxylic acids, especially of acrylic acid or methacrylic acid or maleic acid, or their derivatives alkoxyated with from 2 to 50 mol of ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof or esters with the aforementioned acids of C₁-C₁₈ alcohols alkoxyated with from 2 to 50 mol of ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof, for example hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, 1,4-butanediol monoacrylate, ethyldiglycol acrylate, methylpolyglycol acrylate (11 EO), (meth)acrylic esters of

8

C₁₃/C₁₅ oxo alcohol reacted with 3, 5, 7, 10 or 30 mol of ethylene oxide, or mixtures thereof;

- alkylaminoalkyl (meth)acrylates or alkylaminoalkyl-(meth)acrylamides or their quaternization products, for example 2-(N,N-dimethylamino)ethyl (meth)acrylate or 2-(N,N,N-trimethylammonio)ethyl methacrylate chloride, 3-(N,N-dimethylamino)propyl (meth)acrylate, 2-dimethylaminoethyl(meth)acrylamide, 3-dimethylaminopropyl(meth)acrylamide, 3-trimethylammoniopropyl(meth)acrylamide chloride and mixtures thereof;
- monomers containing 1,3-diketo groups, for example acetoacetoxyethyl (meth)acrylate or diacetoneacrylamide, monomers containing urea groups, such as ureidoethyl (meth)acrylate, acrylamidoglycolic acid, methacrylamidoglycolate methyl ether;
- silyl-containing monomers, for example trimethoxysilylpropyl methacrylate.

Particularly preferred comonomers include esters or amides of acrylic acid or methacrylic acid for example n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and/or methacrylate, acrylamide or methacrylamide.

The carboxyl-rich polymers to be used according to the present invention may also comprise up to 2% by weight, especially up to 1% by weight and preferably up to 0.5% by weight of bi- or multifunctional comonomers which ensure easy crosslinking of the resultant carboxyl-rich polymers. Useful comonomers for this purpose include methylenebisacrylamide. The incorporation of bi- or multifunctional monomers produces polymers which are substantially water insoluble yet still very highly swellable.

Such carboxyl-rich polymers are preferably prepared by free-radical polymerization in the emulsion of organic solvents and water.

The polymerization is preferably carried out in the presence of compounds (initiators) which form free radicals. These compounds are preferably needed in an amount from 0.05 to 10% and more preferably from 0.2 to 5% by weight, based on the monomers used in the polymerization.

9

Useful polymerization initiators include for example peroxides, hydroperoxides, peroxodisulfates, percarbonates, peroxyesters, hydrogen peroxide and azo compounds. Examples of initiators, which may be soluble or else insoluble in water, are hydrogen peroxide, dibenzoyl peroxide, dicyclohexyl peroxydicarbonate, dilauroyl peroxide, methyl ethyl ketone peroxide, di-tert-butyl peroxide, acetylacetone peroxide, tert-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, tert-butyl perneodecanoate, tert-amyl perpivalate, tert-butyl perpivalate, tert-butyl perneohecanoate, tert-butyl per-2-ethylhexanoate, tert-butyl perbenzoate, lithium, sodium, potassium and ammonium peroxodisulfate, azodiisobutyronitrile, 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride, 2-(carbamoylethyl)isobutyronitrile and 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid). It is similarly possible to use the familiar redox initiator systems such as, for example, H_2O_2 /ascorbic acid or t-butyl hydroperoxide/sodium hydroxymethanesulfinate as polymerization initiators.

The initiators may be used alone or mixed with each other, for example mixtures of hydrogen peroxide and sodium peroxodisulfate. The polymerization in an aqueous medium is preferably carried out using water-soluble initiators.

The emulsions to be used according to the present invention may further contain customary additives, depending on the intended application. They may contain bactericides or fungicides for example. They may further contain hydrophobicizing agents to enhance the water resistance of the treated substrates. Useful hydrophobicizing agents include customary aqueous paraffin dispersions or silicones. The compositions may further contain wetting agents, thickeners, dispersants, plasticizers, retention aids, pigments and fillers. These fillers may also be mixed in using inductive heating to facilitate curing.

The emulsions of organic solvent, water and carboxyl-rich polymer which are used to introduce the swellable materials may be stabilized by means of surface-active assistants. Typically, emulsifiers or protective colloids are used. Anionic, nonionic, cationic and amphoteric emulsifiers may be used. Examples of anionic emulsifiers are alkylbenzenesulfonic acids, sulfonated fatty acids, sulfosuccinates, fatty alcohol sulfates, alkylphenol sulfates and fatty alcohol ether sulfates. Examples of nonionic emulsifiers are alkylphenol ethoxylates, primary alcohol ethoxylates, fatty acid ethoxylates, alkanolamide ethoxylates, fatty amine ethoxylates, EO/PO block copolymers and alkylpolyglucosides. Examples of cationic and amphoteric

10

emulsifiers used are quaternized amine alkoxylates, alkybetaines, alkylamidobetaines and sulfobetaines.

Examples of typical protective colloids are cellulose derivatives, polyethylene glycol, polypropylene glycol, copolymers of ethylene glycol and propylene glycol, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, polyvinyl ether, starch and starch derivatives, dextran, polyvinylpyrrolidone, polyvinylpyridine, polyethyleneimine, polyvinylimidazole, polyvinylsuccinimide, polyvinyl-2-methylsuccinimide, polyvinyl-1,3-oxazolid-2-one, polyvinyl-2-methylimidazoline and maleic acid or maleic anhydride copolymers as described for example in DE-A 2 501 123.

The emulsifiers or protective colloids are customarily used in concentrations from 0.05 to 20% by weight, based on the monomers.

The monomers of the carboxyl-rich polymers may be wholly or partly neutralized with bases before or during the polymerization. Useful bases include for example alkali metal or alkaline earth metal compounds such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxide, magnesium oxide, sodium carbonate; ammonia; primary, secondary and tertiary amines, such as ethylamine, propylamine, monoisopropylamine, monobutylamine, hexylamine, ethanolamine, dimethylamine, diethylamine, di-n-propylamine, tributylamine, triethanolamine, dimethoxyethylamine, 2-ethoxyethylamine, 3-ethoxypropylamine, dimethylethanolamine, diisopropanolamine or morpholin. Preference is given to using sodium hydroxide.

The textile structures of the present invention may also comprise combinations of carboxyl-rich polymers on the one hand and granular superabsorbent polymers based on partially neutralized crosslinked polyacrylic acids on the other. The superabsorbent, partially neutralized polyacrylic acids may be crosslinked with customary crosslinkers, which preferably have at least two ethylenically unsaturated double bonds, one ethylenically unsaturated double bond and one further functional group or else two functional groups. The functional groups of these crosslinkers should be capable of reacting with the acid groups of the acrylic acid. Useful functional groups include for example hydroxyl, amino, epoxy and aziridino groups. The granular superabsorbent polymers based on partially neutralized crosslinked polyacrylic acids customarily have particle sizes in the range from 200 to 800 μm .

11

It may also be advisable for the water-remote side of the inventive textile structures formed from fibers and/or ribbons and also swellable materials to have a mixture of granular superabsorbent polymers based on partially neutralized crosslinked polyacrylic acids on the one hand and a powder of polymers on the other applied to it. Suitable for this purpose are in particular thermoplastic powders of polyolefins such as polyethylene or polypropylene. A blend ratio between the granular superabsorbent polymer and the polymer powder should be maintained in the range from about 0.5:1 to 5:1 and especially in the range from 1:1 to 3:1. The thus obtained mixture of granular superabsorbent polymer and the polymer powder may then be covered with a textile structure which has a basis weight of about 50-80 g/m² and an effective aperture size of less than 0.12 mm and subsequently be bonded by heat and pressure to the textile structure of the present invention. This ensures that, in the installed state, the swollen swellable material of the textile structure according to the present invention can support itself against the likewise swollen granular superabsorbent polymer. This prevents the swellable material being flushed out of the textile structure.

The textile structures of the present invention may be made, inter alia, by applying the swellable materials to the fibers and/or ribbons by coating, impregnating, padding, foaming or spraying.

When the textile structure is a fiber membrane, it is also possible to employ a Maliwatt process. In this process, a membrane of fibers laid down at right angles to the machine direction is consolidated by stitchbonding the fibrous plies together with external yarn in the longitudinal direction at a spacing of about 1 mm. The swellable material is then sprinkled into this fibrous layer.

Instead of a fiber web, the textile structure may also be a textile woven fabric.

The textile structures of the present invention may form part of seals which are likewise of the present invention and which, as well as the textile structure, comprise at least one sealing membrane composed of plastics. Preference is given to an arrangement in which the seal comprises a textile structure which is disposed between two sealing membranes composed of plastics. The textile structure may be secured to the sealing membranes in

12

a conventional manner, for example by hook engagement, adhering, tying or by calendering under pressure and heat.

The textile structure of the present invention may be used inter alia as a sealing material for road, tunnel and water engineering and also for excavations, highwater protection and roof sealing systems. Specifically in the case of excavations, in road engineering and highwater protection, the textile structure of the present invention may also be used either alone or else combined with mixtures of granular superabsorbent polymers and powders of other polymers.

Conceivable arrangements include in particular the installation of the textile structure underneath a sealing membrane of plastic, against the built structure to be protected, to prevent underseepage in the event of damage to the sealing membrane, for example for flat roofs in building construction, in the case of tunnels in open construction and also in the case of seals for subbasements or underground car parks.

Other possible applications for the textile structure relate to its use between two sealing membranes as self-healing seals in tunnel engineering (as per DE-A 19625245) and also as part of a membrane tanking system in traffic route engineering (as per DE-A 19930701) or in building and civil engineering.

Further possible applications for the textile structure according to the present invention relate to its installation underneath the concrete protective layer for a plastics sealing membrane in basins and channels to prevent percolate flow underneath the concrete slabs to damaged sites in the plastics seal and to reduce the stress in the concrete slabs through reduced friction. Examples thereof will include the installation of the textile structures in rainwater retention basins, agricultural ponds, sludge basins and also in irrigation and power plant channels in the case of coarsely granular soils.

It is further conceivable to install the textile structure either alone or else in conjunction with other sealing membranes in soil instead of clay sealing membranes, especially in irrigation and discharge channels, for sealing agricultural ponds, storage ponds or pollution control areas, for creating artificial groundwater carriers and for the first sealing of membrane tanking systems and excavations.

13

The textile structures of the present invention may also be used in combination with protective nonwovens which are used to protect seals. Such protective nonwovens do not hinder the flow of water to the damaged site in the case of damage in the seal in granular soils (vertical perviousness). In the case of firmer soils, they promote the collection and distribution of the water flowing through the site of damage (horizontal perviousness). The textile structure of the present invention when used in this function enhances safety by virtue of its sealing performance.

A further way of using the textile structure of the present invention is to use it as a lining and seal in wire baskets which are rapidly set up as a temporary highwater barrier or in water engineering and then filled mechanically with spall, gravel or recycle.

The textile structures of the present invention are superior to prior art textile wovens or nonwovens, inter alia because of superior processibility (machine laying is a possibility) and swellability and also higher water imperviousness, including especially in the horizontal direction. When the textile structure is installed as a protective ply, it prevents the spreading of water and by virtue of its buffering action provides greater safety against customary damage. This is the result of the fibers or ribbons which are present being completely encased by materially bound water, so that no water-ducting layers are formed. Furthermore, they are very readily laminable with sealing membranes.

Example

I. Preparation of emulsion to be used according to the present invention

In a stirred vessel, 270.1 g of distilled water are mixed with 200 g of acrylic acid (100%) and also 224 g of a 50% aqueous solution of sodium hydroxide, 50 g of a 50% aqueous solution of acrylamide, 18 g of a 1% aqueous solution of methylenebis-acrylamide, 0.5 g of a 40% aqueous solution of Trilon C and 1.13 g of a 1% aqueous solution of Rongalit C. After neutralization of the aqueous phase with the aqueous sodium hydroxide solution had taken place, this aqueous solution was introduced into a second closed stirred vessel (2 liter HWS equipped with anchor stirrer) which contained an organic phase composed of 200 g of Shellsol D 70 (100%) and 28 g of Emulan® GOE (100%).

14

The combined aqueous and organic phases were then pre-emulsified in the second stirred vessel at 400 revolutions per minute for 60 minutes under a 15 liters/hour stream of nitrogen and with waterbath cooling. Thereafter, the speed of the stirrer was reduced to 200 revolutions per minute and a feed of 4.5 g of a 10% aqueous sodium persulfate solution added to initiate the polymerization.

The initiation temperature was 22.7°C. The polymerization lit off immediately and reached a maximum temperature of 62.6°C after 35 minutes. After the temperature had decreased by 1°C, a further feed of 2.25 g of a 10% aqueous sodium persulfate solution was added followed 10 minutes later by a further 1.67 g of a 1% aqueous Rongalit solution. This affords an emulsion of mineral oil, water and carboxyl-rich acrylic acid copolymer.

Shellsol D 70 is a mineral oil from Shell AG

Emulan® GOE is an emulsifier from BASF Aktiengesellschaft, based on oleylglycerol ether ethoxylate

Trilon® C is a complexing agent from BASF Aktiengesellschaft, based on the trisodium salt of

hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid in water

Rongalit® C is a reducing agent from BASF Aktiengesellschaft, based on the sodium salt of hydroxymethanesulfinic acid

II. Use of the emulsion obtained by section I as a constituent of a swellable fibrous nonwoven.

The emulsion obtained in section I was used in a customary process to produce a swellable web composed of polypropylene fibers.

The swellable nonwoven thus obtained may be used inter alia as a seal for a tunnel, in which case it is placed between the gunned concrete applied to the rock and the interior concrete. The rock-remote side of the swellable nonwoven may additionally have applied to it a plastics seal in the form of a polyolefin sheet. This results in the following layered construction for a tunnel seal:

Interior concrete
Shrinkage gap
Plastics seal
Swellable nonwoven
Gunned concrete
Rock

Textile two- or three-dimensional structures comprising swellable materials

Abstract

Textile two- or three-dimensional structures formed from fibers and/or ribbons and swellable materials, the fibers and/or ribbons present in the structure and also the swellable materials each being present in such an amount that the fibers and/or ribbons are encased by the swellable materials and the voids in the structures are in the swollen state completely filled by materially bound water and the swellable materials used being carboxyl-rich polymers which are applied to the fibers and/or ribbons in the form of an emulsion of organic solvents and water as well as the carboxyl-rich polymers.